

Opinnäytetyö (AMK)

Prosessi- ja materiaalitekniikka

Tammikuu 2022

Mira Meriläinen

Menetelmänkehitys strontium- 89/90 määrittelykselle ydinvoimaloiden päästöistä



OPINNÄYTETYÖ (AMK) | TIIVISTELMÄ

TURUN AMMATTIKORKEAKOULU

Prosessi- ja materiaalitekniikka

Tammikuu 2023 | 34 sivua

Mira Meriläinen

MENETELMÄNKEHITYS STRONTIUM-89/90 MÄÄRITYKSELLE YDINVOIMALOIDEN PÄÄSTÖISTÄ

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena oli kehittää analyysimenetelmää radioaktiivisen strontium-89/90 (Sr-89/90) määrittelyä. Opinnäytetyö suoritettiin Olkiluodon ydinvoimaloiden radiokemian laboratoriossa. Opinnäytetyön toimeksiantajana toimi Teollisuuden Voima Oyj.

Opinnäytetyön keskeisimmät vaiheet olivat strontium-89/90 mittauksessa käytettävän verrannollisuuslaskurin määrittelysalarajan määrittely ja tasaisen ja luotettavan saannon määrittely. Määrittelysalarajalla tarkoitetaan pienintä aktiivisuutta mitä laitteella voidaan mitata luotettavasti. Verrannollisuuslaskurin määrittelysalaraja määritettiin mittaamalla puhdasta metallista plansettia laitteen jokaisessa kymmenessä mittauskammiossa. Laite vähentää mittaustuloksista laitteelle määritetyn ympäristöstä ja kontaminaatiosta aiheutuvan taustaaktiivisuuden. Määrittelysalarajaksi saatiin 0,024 Bq, joten mittaus täyttää YVL C3:n määrittelysalarajavaatimuksen. YVL C3:n vaatimusten mukaan päästöjen Sr-89/90 määrittelysalarajan on oltava vesipäästöillä alle 0,2 Bq/l ja hiukkaspäästöillä alle 0,1 mBq/m³. Menetelmän kehityksessä valmistettiin testinäytteitä eri näytematriiseihin, jotta voitiin todeta menetelmän toimivuus myös tuotannossa. Näytteitä valmistettiin puhtaaseen veteen, suureen boorikonsentraatioon ja päästövesiin. Näytteiden Sr-90 aktiivisuus oli välillä 0,06 Bq – 100 Bq. Saannon määrittelyksessä testattiin kuinka erilaiset plansetit ja näytteenkäsittelyvaiheet vaikuttavat todelliseen saantoon, jotta aktiivisuustulokset voidaan laskea luotettavasti.

Asiasanat: ydinvoima, radioaktiiviset päästöt, beetasäteily

BACHELOR'S THESIS ABSTRACT

TURKU UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Chemical and Materials Engineering

January 2023 Total number of pages 34

Mira Meriläinen

DEVELOPMENT OF A METHOD FOR THE DETERMINATION OF STRONTIUM-89/90 FROM EMISSIONS FROM NUCLEAR POWER PLANTS

The purpose of this thesis was to develop an analysis method for the determination of radioactive strontium-89/90 (Sr-89/90). The thesis was carried out in the radiochemistry laboratory of Olkiluoto nuclear power plants. The client of the thesis was Teollisuuden Voima Oyj.

The most important steps of the thesis were the determination of the minimum detectable activity (MDA) and the determination of a steady and reliable yield. Proportional calculator was used for the determination. The minimum detectable activity is the smallest activity that can be reliably measured by the device. MDA was determined by measuring a pure metal planset in each of the ten measuring cells of the proportional calculator. The device subtracts the background activity caused by the environment and contamination. According to the requirements of YVL C3, the lower determination limit for Sr-89/90 emissions must be less than 0.2 Bq/l for water emissions and less than 0.1 mBq/m³ for particle emissions. The MDA result was 0,024 Bq. The measurement meets the determination lower limit requirement of YVL C3. In the development of the method, test samples were prepared for different sample matrices, so that the functionality of the method could also be verified in production. Samples were prepared in clean water, high boron concentration and wastewaters. The Sr-90 activity of the samples were between 0.06 Bq and 100 Bq. In the determination of the yield, it was tested how different plansets and sample processing steps affect the actual yield, so that the activity results can be calculated reliably.

Keywords: nuclear power, radioactive releases, beta radiation

Sisältö

Käytetyt lyhenteet tai sanasto	7
1 Johdanto	1
2 Teollisuuden voima ja Olkiluoto	2
3 Radioaktiivisuus	7
3.1 Radioaktiivinen hajoaminen- ja säteily	7
3.2 Radioaktiivinen Sr-89 ja Sr-90	11
4 Sr-89/90 aktiivisuuden määrittäminen	12
4.1 Sr89/90 aktiivisuuden mittaaminen	12
4.2 Verrannollisuuslaskuri	12
4.3 Nestetuikelaskuri	14
5 Radioaktiivisen strontiumin pitoisuuden määrittäminen vesi- ja suodatinnäytteistä	16
5.1 Menetelmän perusteet	16
5.2 Työvaiheet	18
5.3 Mittaukset verrannollisuuslaskurilla	23
5.4 Testinäytteiden mittaustulokset	28
6 Pohdinta	34
7 Lähdeluettelo	35
8 Liitteet	37

Kaavat

$V = t \cdot f = 129600 \text{ min} \cdot 33 \text{ l/min} = 4277 \text{ m}^3$	(1)	27
$MDA = V \cdot MDA1 = 4277 \text{ m}^3 \cdot 0,0001 \text{ Bq/m}^3 = 0,4277 \text{ Bq}$	(2)	27
$m1 \text{ SrNO}_32 = m2(\text{SrNO}_32) + m3(733 + \text{vesi}) =$ $12,10181 \text{ g} + 0,012016 \text{ g/1g}$	(3)	23
$\text{Saanto\%} = m4/m5 \cdot 100\% = 0,0115 \text{ g} / 0,0121 \text{ g} \cdot 100\% = 95,24 \%$	(4)	23
$\text{Saanto Sr} = \text{saanto\%} \cdot \text{aktiivisuusSr} = 99,69 \% \cdot 99,6 \text{ Bq} = 105,85 \text{ Bq}$	(5)	23
$MDA = 10 \cdot s + KA = 10 \cdot 0,00220523 + 0,002398 \text{ Bq} = 0,02445 \text{ Bq}$	(6)	27
$A_{\text{teor}} = m \cdot A$	(7)	28
$m\% = \frac{m1 - m2}{m2} = \frac{0,01283 \text{ g} - 0,0105 \text{ g}}{0,0105 \text{ g}} \cdot 100\% = 22,19 \%$	(8)	29

Kuvat

Kuva 1 Olkiluodon laitospaikat (Kuva: tvo.fi/tuotanto/laitospaikat)	2
Kuva 2 Kiehuvesireaktorin toimintaperiaate (kuva: tvo.fi/uploads/File/yksikot-OL1-OL2(1).pdf)	4
Kuva 5 OL3 toimintaperiaate (kuva: tvo.fi/uploads/julkaisut/tiedostot/ydinvoimalaitospaikka_ol3_fin.pdf)	5
Kuva 7 OL3 turvallisuusjärjestelyt (Kuva: tvo.fi)	6
Kuva 8 Yleinen U-235 fissio (Kuva: https://ydinasiaa.fi/ionisoiva-sateily/fissio-ja-fuusio/)	8
Kuva 9 Yleinen α -hajoamisreaktio (Kuva: https://ydinasiaa.fi/ionisoiva-sateily/sateilylajit/alfasateily/)	9
Kuva 10 Yleinen β^- -hajoamisreaktio (kuva https://ydinasiaa.fi/ionisoiva-sateily/sateilylajit/beetasateily/)	10
Kuva 11 Esimerkki β^+ -hajoamisesta (kuva: https://ydinasiaa.fi/ionisoiva-sateily/sateilylajit/beetasateily/)	10
Kuva 14 Verrannollisuuslaskuri (Kuva: Mira Meriläinen 11/2021)	13
Kuva 15 Kaasutäytteiden ilmaisimien toiminta eri keräysjännitteillä (STUK: Säteily ja sen havaitseminen)	14
Kuva 16 Nestetuikelaskuri (Kuva: Mira Meriläinen 2021)	15

Kuva 17 Sr-hartsiin sitoutunut strontium (Triskem)	17
Kuva 18 Kalsiumfosfaattisaostus (Kuva: Mira Meriläinen 2021)	19
Kuva 19 Lasikuitusuodattimet teflondekanterista	20
Kuva 20 Vakuumierotuslaitteisto (Mira Meriläinen 2021)	21
Kuva 21 Aaltopohjainen plansetti (Kuva: Mira Meriläinen 10.11.2021)	24
Kuva 22 Tasapohjainen plansetti (Kuva: Mira Meriläinen 10.11.2021)	25

Kuviot

Kuvio 1 k' arvot Sr-hartsilla. (Triskem)	17
Kuvio 2 Y-90 sisäänkasvu tasapaino Sr-90:ssä (kuva: cfpub.epa.gov/si/si_public_file_download.cfm?p_download_id=525787)	22
Kuvio 3 Sr-90 vesinäytteiden mittaustulosten lineaarisuus	30
Kuvio 4 Sr-90 mittaustulosten lineaarisuus 6 Bq ja 60 Bq suodatinnäytteistä	31

Taulukot

Taulukko 1 OL1 ja OL2 tekniset tiedot (Taulukon tiedot: tvo.fi/uploads/File/yksikot-OL1-OL2(1).pdf)	3
Taulukko 2 teknisiä tietoja ja mittoja. Taulukon tiedot: tvo.fi/uploads/julkaisut/tiedostot/ydinvoimalaitosyksikko_ol3_fin.pdf	4
Taulukko 3 Tasapohjaisella plansetilla mitattu aktiivisuus Virhe. Kirjanmerkkiä ei ole määritetty.	
Taulukko 4 Kalibrointia varten tehtyjen mittausten aktiivisuus	26
Taulukko 5 Verrannollisuuslaskurin määritysalarajamittauksen tulokset	27
Taulukko 6 Vesinäytteiden epävarmuuslaskenta	33
Taulukko 7 testinäytteiden punnitustulokset enne ja jälkeen lämpökaapin.	29

Käytetyt lyhenteet tai sanasto

TVO	Teollisuuden Voima Oyj
STUK	Säteilyturvakeskus, ydinvoimalaitosten toimintaa valvova viranomainen
OL1/OL2	Olkiluodon laitosyksiköt 1 ja 2
OL3	Olkiluodon laitosyksikkö 3
Säteily	Sähkömagneettista aaltoliikettä tai hiukkassäteilyä
Taustasäteily	Luonnosta lähtöisin olevaa säteilyä (mm. radon ja avaruudesta tuleva säteily)
Tserenkov-säteily	Sähkömagneettista säteilyä, joka syntyy, kun hiukkasen nopeus ylittää valon nopeuden
Fissiotuotteet	Raskaiden ydinten hajoamisesta syntyviä keskiraskaita yleensä radioaktiivisia atomiytimiä
MDA	Minimum Detectable Activity, pienin havaittavissa oleva aktiivisuus, joka voidaan määrittää
Bq	Becquerel, SI-järjestelmän mukainen yksikkö aktiivisuudelle, 1 Bq tarkoittaa yhtä hajoamista sekunnille
733-vesi	Täyssuolapoistettu vesi
YVL	Ydinturvallisuusohje
BWR	Painevesireaktori (Boiling Water Reactor)

1 Johdanto

Opinnäytetyön tilaajana on Teollisuuden Voima Oyj (TVO) ja työ tehtiin Olkiluoto 1 ja 2 radiokemian laboratoriossa. Opinnäytetyön tuloksia tullaan hyödyntämään myöhemmin menetelmän validoinnissa. Opinnäytetyön tavoitteena oli kehittää menetelmää Sr-89/90 analysointiin. Strontiumia syntyy uraanin fissiohajoamisen seurauksena.

Ydinenergialain 6 §:n mukaisesti ydinenergian käytön on oltava turvallista eikä siitä saa aiheutua vahinkoa ihmisille, ympäristölle tai omaisuudelle. Ydinlaitosten toiminta on suunniteltava niin, että ydinturvallisuusohjeiden (YVL) radioaktiivisten päästöjen rajoituksia ei ylitetä koko tuotannon elinkaaren aikana. Säteilyturvakeskus asettaa ydinlaitoksille ja luvanhaltijoille toimintaohjeet ja turvallisuusvaatimukset ydinturvallisuusohjeiden mukaisesti. TVO:n tulee toimittaa radioaktiivisten aineiden päästöraportit neljännesvuosittain Säteilyturvakeskukselle YVL- ohjeiden mukaisesti. Tällä hetkellä strontium- ja ilma-suodattimien alfa- analyysit tehdään Säteilyturvakeskuksen laboratoriossa. Jotta mittaukset voidaan suorittaa Olkiluodon laboratoriossa, tulee laboratoriossa olla käytössä validoitu menetelmä strontiumin-89/90 analysointiin. Näytteitä tullaan ottamaan ja analysoimaan kaikilta Olkiluodon ydinlaitoksilta.

Ydinreaktiossa syntyy radioaktiivisia jalokaasuja, joiden aktiivisuustasoa seurataan jatkuvatoimisilla säteilymittareilla ja viikoittaisilla näytteenotoilla. Jalokaasut ohjataan viivästystankkeihin, jossa niiden aktiivisuustasot ehtivät laskea riittävän mataliksi ennen niiden päästämistä poistoilmapiippuun. Poistoilmapiipun päästöistä otetaan jalokaasu, jodi- ja aerosolisuodatinnäytteitä viikoittain. Laitoksen prosessissa syntyy myös vesipäästöjä, jotka johdetaan mereen poistovesikanavasta. Vesipäästöjä puhdistetaan haihuttamalla ja ioninvaihtohartseilla. Ennen voimalaitosvesien päästämistä mereen jokaisesta ulospumpattavasta erästä analysoidaan gammaemittovat nuklidit meriveden puhtauden varmistamiseksi. Vesipäästöistä kootaan eränäytteet, joista analysoidaan kuukausittain kokonaisalfa- aktiivisuus ja tritium ja neljännesvuosittain Sr-89/90 aktiivisuus.

2 Teollisuuden voima ja Olkiluoto

Teollisuuden Voima Oyj (TVO) on vuonna 1969 perustettu energiayhtiö, joka on tuottanut sähköä vuodesta 1978 Eurajoen Olkiluodon ydinvoimalaitoksissa. TVO toimii mankala- periaatteella, jonka mukaan tavoitteena ei ole tehdä voittoa tai tuottaa osinkoa. TVO-konserniin kuuluu myös Posiva Oy, joka valmistelee ydinjätteen loppusijoituslaitoksen käyttöönottoa. Olkiluodon ydinvoimalaitoksia ovat Olkiluoto 1 (OL1), Olkiluoto 2 (OL2) ja Olkiluoto 3 (OL3). Kuva 1 on esitetty Olkiluodon kolme laitousyksikköä. OL1 ja OL2 tuottavat tällä hetkellä noin kuudesosan Suomessa käytetystä sähköstä. OL3:n siirryttyä säännölliseen sähköntuotantoon Olkiluodossa tuotettu sähkö kattaa jopa kolmasosan Suomen sähkötarpeesta. (TVO, ei pvm)



Kuva 1 Olkiluodon laitousyksiköt (Kuva: tvo.fi/tuotanto/laitousyksikot)

Olkiluoto 1 ja Olkiluoto 2

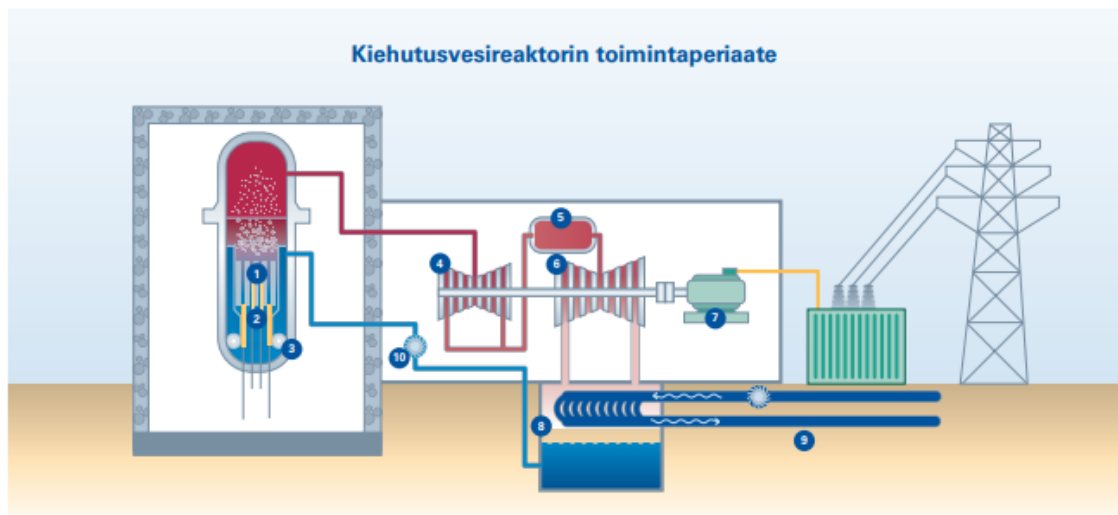
OL1 ja OL2 laitosyksiköt ovat keskenään identtisiä AB Asea Atomin (nykyisin Westinghouse Atom AB) rakennuttamia kiehumusvesireaktoreita. OL1 kytkettiin sähköverkkoon vuonna 1978 ja Olkiluoto 2 1980. Laitokset suunniteltiin tuottamaan 660 MW, mutta tehonkorotusten ansiosta nykyinen teho on n. 890 MW. Taulukko 1 on esitetty OL1 ja OL2 tekniset tiedot. (TVO, 2007)

Taulukko 1 OL1 ja OL2 tekniset tiedot (Taulukon tiedot: [tvo.fi/uploads/File/yksikot-OL1-OL2\(1\).pdf](http://tvo.fi/uploads/File/yksikot-OL1-OL2(1).pdf))

Sähköteho (MWe)	890
Reaktorin lämpöteho (MWth)	2500
Reaktorin höyryvirtaus (kg/s)	1260
Reaktorin käyttöpaine (bar)	70
Syöttöveden lämpötila (°C)	185
Käyttölämpötila (°C)	286
Polttoaineniippujen määrä	500
Polttoaineen paino (tnU)	85–90
Polttoainesauvoja nipussa (kpl)	91–96
Polttoaineniipun paino (kg)	300
Uraanimäärä/polttoaineniippu (kgU)	175
Säätösauvojen lukumäärä (kpl)	121
Tuorehöyryn paine (bar)	67

Kuva 2 on esitetty kiehumusvesireaktorin (BWR) toimintaperiaate. BWR- reaktorit ovat kevytvesireaktoreita, joissa hidastimena ja jäähdyttimenä toimii epäpuhtauksista ja suoloista puhdistettu vesi. BWR- reaktoreissa primääri- ja sekundääripiirit yhdistyvät, eli reaktorissa kiehunut vesi kulkeutuu turbiinille ja lauhduttimen kautta takaisin reaktoriin.

Reaktorin (1) tehoa säädellään säätösauvojen (2) ja pääkiertopumppujen (3) avulla. Reaktorissa kiehunut vesi kulkeutuu höyrynä korkeapaineturbiinin (4) ja välitulistimen, joka kuivaa ja tulistaa höyryn, (5) kautta matalapaineturbiinille (6). Korkeapaineturbiini tuottaa 40 % turbiinin tehosta ja neljä matalapaineturbiinia tuottaa yhteensä 60 % turbiinin tehosta. Turbiinit pyörittävät generaattoria (7), joka tuottaa 890 MW sähköä verkkoon. Höyry johdetaan lauhduttimelle (8), jonka tarkoituksena on jäähdyttää turbiinilta tuleva höyry vedeksi meriveden (9) avulla takaisin reaktoriin (10). (TVO, 2007)



Kuva 2 Kiehausvesireaktorin toimintaperiaate (kuva: [tvo.fi/uploads/File/yksikot-OL1-OL2\(1\).pdf](http://tvo.fi/uploads/File/yksikot-OL1-OL2(1).pdf))

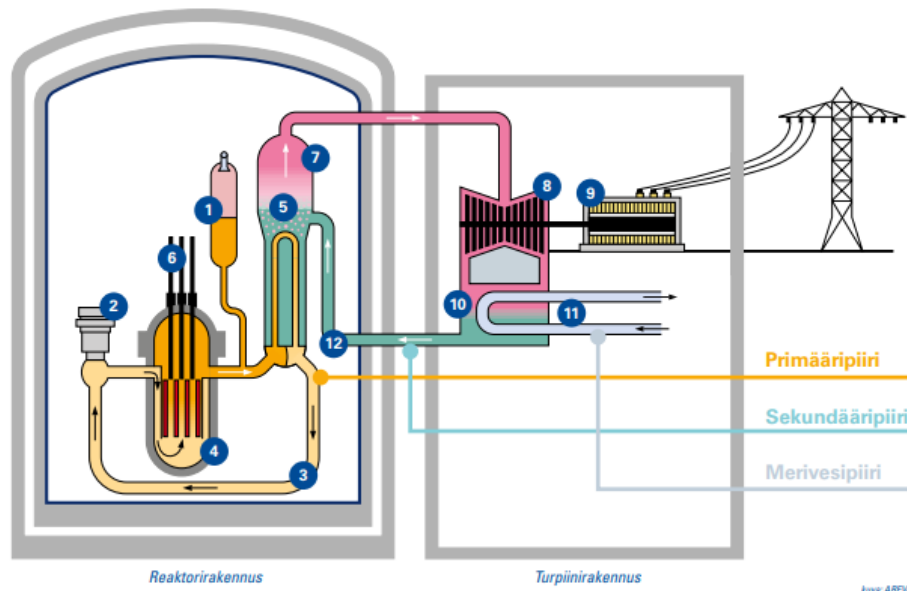
Olkiluoto 3

Olkiluoto 3 (OL3) on Areva NP:n ja Siemens AG:n toimittama painevesireaktori jonka rakennuttaminen alkoi vuonna 2005 ja saavutti ensimmäisen kriittisyytensä, eli reaktori käynnistettiin joulukuussa 2021. Taulukko 2 on esitetty OL3:n tekniset tiedot. (TVO, 2010)

Sähköteho (MW)	1600
Reaktorin käyttöpaine (bar)	155
Syöttöveden lämpötila (°C)	296
Käyttölämpötila (°C)	328
Polttoainemäärä	241
Polttoaineen kulutus vuodessa (tnU)	32
Polttoainemäärä (kg)	735
Säätösauvojen lukumäärä (kpl)	89
Tuorehöyryn lämpötila (°C)	290
Tuorehöyryn virtaus (kg/s)	2443
Generaattorin kierrosnopeus (1/min)	1500
Taajuus (Hertz)	50

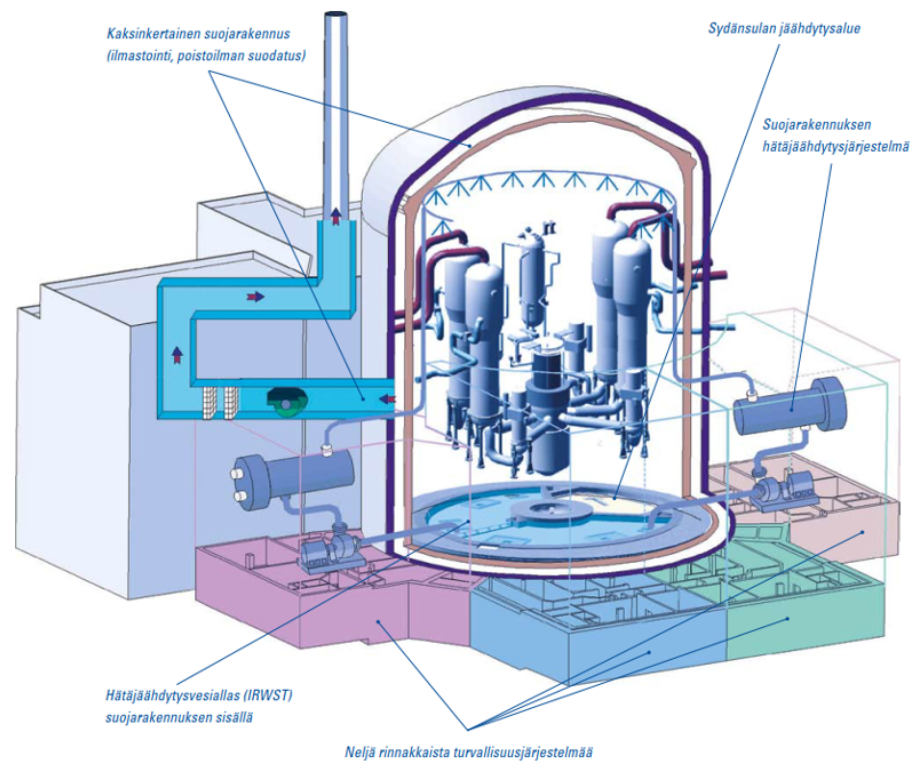
Taulukko 2 OL3 teknisiä tietoja ja mittoja. Taulukon tiedot: tvo.fi/uploads/julkaisut/tiedostot/ydinvoimalaitosyksikko_ol3_fin.pdf

Kuva 3 on esitetty painevesireaktorin toimintaperiaate. Painevesireaktorissa reaktorin vesi ei kiehu eikä primääri- ja sekundääripiiri sekoitu keskenään, eli reaktorissa lämmennyt vesi johdetaan neljälle lämmönvaihtimelle, joka lämmittää sekundääripiirin vettä, josta se höyrystyy ja siirtyy turbiinille. Paineistimet (1) pitävät veden paineen korkeana ja pääkiertopumput (2) kierrättävät primääripiirin (3) veden reaktorin (4) kautta höyrystimille (5). Reaktorin tehoa säädellään säätösauvoilla (6) ja boorikonsentraatiota muuttamalla. Sekundääripiirin (7) vesi höyrystyy höyrystimissä ja kulkeutuu turbiinille (8) joka pyörittää generaattoria (9) tuottaen 1600 MW sähköä verkkoon. Höyry johdetaan lauhduttimelle (10), jonka tarkoituksena on jäähdyttää turbiinilta tuleva höyry vedeksi meriveden (11) avulla takaisin höyrystimille (12). (TVO, 2007)



Kuva 3 OL3 toimintaperiaate (kuva: tvo.fi/uploads/julkaisut/tiedostot/ydinvoimalaitosyksikko_ol3_fin.pdf)

OL3:n rakennuttamisen pääpaino on ollut turvallisuusjärjestelmissä ja reaktorionnettomuuksien estämisessä ja onnettomuuden aiheuttamien vahinkojen minimoinnissa. Kuva 4 on esitetty OL3 turvallisuusjärjestelyt. OL3 on suunniteltu kestämaan maanjäristykset, ison lentokoneen törmäyksen, ulkoiset uhat, elektromagneettiset kentät ja sydämen sulamisen. Laitos on suojattu nelinkertaisilla järjestelmillä, joista jokainen kykenee turvallisuustoimintoihin itsenäisesti. Rinnakkaiset osajärjestelmät on erotettu fyysisesti toisistaan. Reaktorissa syntyvien radioaktiivisten aineiden ja ympäristön välillä on useita tiiviitä fyysisiä esteitä. Jokainen näistä on yksin tarpeeksi tiivis suojaamaan ympäristöä säteilyltä. (TVO, 2010)



Kuva 4 OL3 turvallisuusjärjestelyt (Kuva: tvo.fi)

3 Radioaktiivisuus

3.1 Radioaktiivinen hajoaminen- ja säteily

Radioaktiivinen hajoaminen on spontaani reaktio, jossa ytimet muuttuvat kevyemmiksi ytimiksi vapauttaen ionisoivaa säteilyä. Radioaktiivinen hajoaminen on satunnaisilmiö, jolloin ytimen hajoamisen ajankohtaa ei voida määrittää etukäteen, mutta hajoamisvakion perusteella voidaan olettaa ytimen hajoamistodennäköisyys. Ydinvoimaloissa käytetään polttoaineena rikastettua uraani- 235 (^{235}U), joka hajoaa luonnossa α -hajoamisella, mutta ydinreaktorissa fissiolla. Puoliintumisaika kuvaa aikaa, jonka kuluessa radioaktiivisen nuklidin aktiivisuus on puoliutunut. (Ikäheimonen, 2002, ss. 19-20) Kaavassa 1 on esitetty yleinen radioaktiivinen hajoamiskaava.

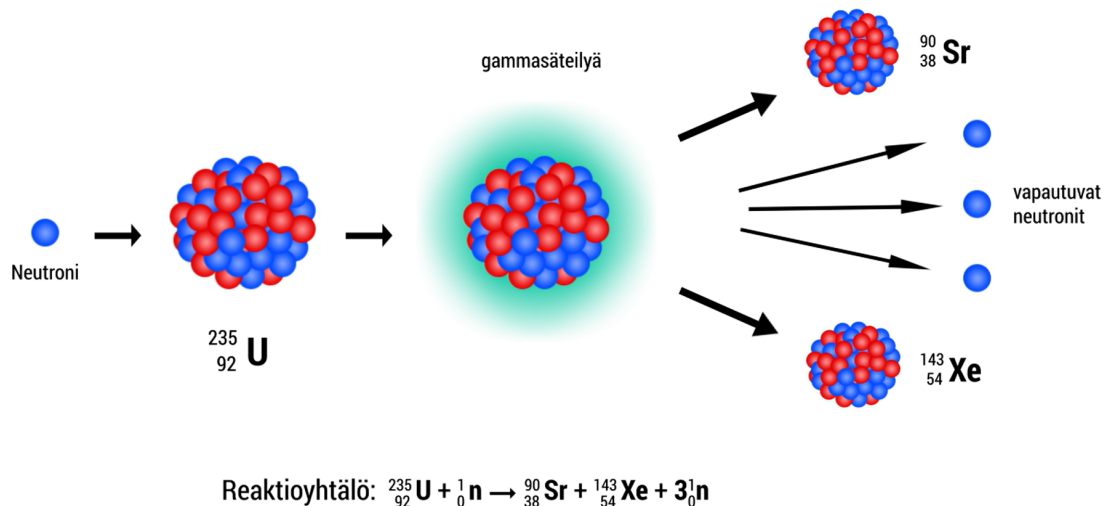
$$A + n = B + D + v * n' + \Delta E \quad (1)$$

Radioaktiivinen säteily on suurenergistä ionisoivaa säteilyä, jota syntyy ydinreaktioissa ja luonnossa radioaktiivisten ytimien hajoamisessa. Ionisoiva säteily voi olla joko sähkömagneettista (gamma- ja röntgensäteily) tai hiukkassäteilyä (alfa-, beeta ja neutronisäteily). Ionisoiva säteily saa kudoksessa aikaan kemikaalisia muutoksia, jotka ilmenevät säteilyn haittavaikutuksina. (Ikäheimonen, 2002, s. 12)

Fissio

Fissioreaktiossa neutroni törmää atomin ytimeen, jolloin atomi halkeaa kahdeksi kevyemmäksi ytimeksi. Halkeamiskelpoiset nuklidit, eli fissiilit ovat sellaisia nuklideja, jotka hajotessaan vapauttavat 2–3 neutronia, joka mahdollistaa ydinketjureaktion. Hajoamisen seurauksena syntyy suuri määrä energiaa, jota hyödynnetään ydinreaktoreissa. Säätelämällä reaktorin neutroneja absorboivaa ainetta voidaan alentaa ja nostaa tehoa. Jäähdytysvesi toimii samaan aikaan hidastimena, jolloin neutronien riittävä hidastuminen aiheuttaa polttoaineessa uusia fissioita. (Ikäheimonen, 2002, ss. 55-58)

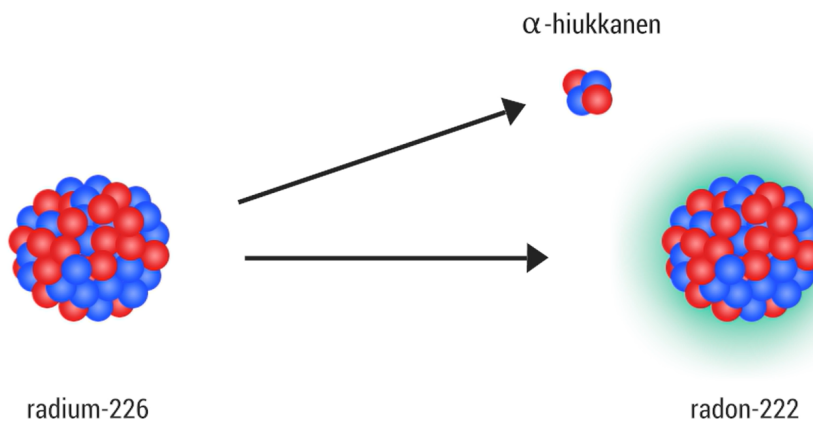
Fissio ei ole symmetrinen, jolloin fissiotuotteiden massat ovat erisuurat. Uraani-235:n fissiotuotteet eivät ole aina samat, mutta syntyvissä uusissa ytimissä on aina yhteensä 92 protonia ja 141 neutronia. (Ikäheimonen, 2002, ss. 55-58) Kuva 5 esimerkissä neutroni osuu U-235 ytimeen muodostaen siitä raskaamman U-236 ytimen, joka vapauttaa gammasäteilyä ja hajoaa esimerkiksi kevyemmiksi Xe-143 ja Sr-90 ytimiksi vapauttaen neutroneja, jotka jatkavat ydinketjureaktiota.



Kuva 5 Yleinen U-235 fissio (Kuva: <https://ydinasiaa.fi/ionisoiva-sateily/fissio-ja-fuusio/>)

α -säteily ja -hajoaminen

Alfahajoamisessa ytimeä vapautuu alfahiukkanen ${}^4\text{He}$, joka sisältää kaksi protonia ja kaksi neutronia, eli atomin massaluku pienenee neljällä ja järjestysluku kahdella yksiköllä. Yleensä raskaat ytimet hajoavat alfahajoamisella, kunnes virittynyt epästabili nuklidi saavuttaa stabiilin energiatilan. Hajoamisessa tytärynuklidi saattaa olla virittynyt, jolloin se lähettää sähkömagneettista säteilyä. Kuva 6 esimerkki α -hajoamisesta. (Ikäheimonen, 2002, s. 20)



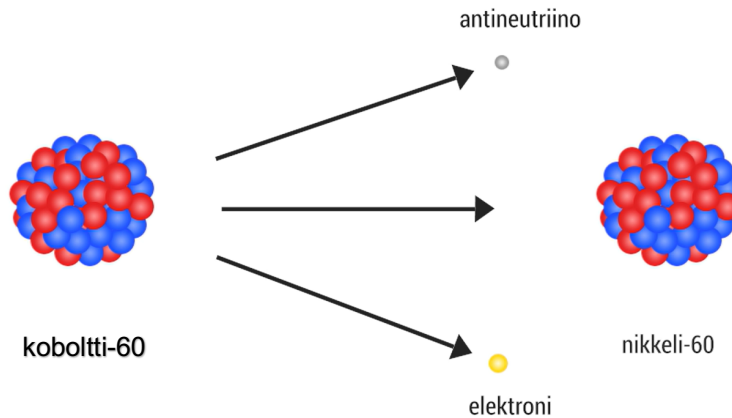
Kuva 6 Yleinen α -hajoamisreaktio (Kuva: <https://ydinasiaa.fi/ionisoiva-sateily/sateilylajit/alfasateily/>)

Alfasäteily ionisoi voimakkaasti, mutta läpäisee väliainetta heikosti, johtuen sen suuresta massasta ja sähkövarauksesta. Alfahiukkasen massa vastaa 7000 elektronin massaa ja sen nopeus on 10 000–20 000 km/s. Alfasäteily ei ole elimistön ulkopuolella haitallinen, sillä sen kantama ilmassa on vain muutamia senttimetrejä ja pysähtyy ihon kuolleeseen solukerrokseen. Elimistön sisään pääsevät alfahiukkaset ovat haitallisia sen suuren liike-energian ja lyhyen kantaman takia, jolloin kudokseen kohdistuu suuri määrä ionisoivaa energiaa. (Ikäheimonen, 2002, ss. 39-40)

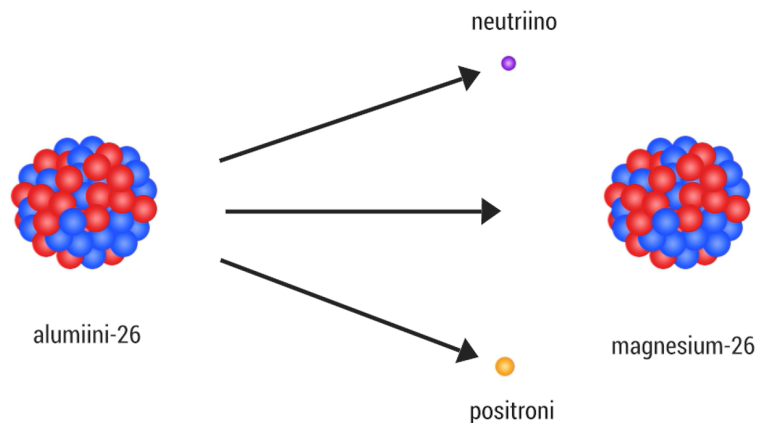
β -säteily ja -hajoaminen

Beetasäteily on ionisoivaa hiukkassäteilyä, joka koostuu nopeista elektroneista ja positroneista. Ytimeistä lähtevät beetahiukkaset voivat olla joko elektroneja (β^- -säteily) tai positroneja (β^+ -säteily). Beetahiukkanen kulkee eri tavalla kuin alfahiukkanen, sillä sen massa on yhtä suuri tai pienempi kuin sirottavan hiukkasen massa. Beetahiukkasen kantama on pidempi kuin alfasäteilyn, mutta se ionisoi harvemmin pienemmän massan ja varauksen takia. Beetasäteily heikentyy väliaineessa, kun elektronit menettävät liike-energiansa yksittäisessä törmäyksessä. Mitä tiheämpää aine on, sitä nopeammin säteily vaimenee. (Ikäheimonen, 2002, ss. 40-43)

Beetahajoamisessa atomin järjestysluku muuttuu, koska protonien määrän muuttuessa nuklidi muuttuu toiseksi atomiksi, mutta massaluku ei muutu. β^- -hajoamisessa (Kuva 7 Kuva 1) ytimen yksi neutroni hajoaa protoniksi ja elektroniksi, jolloin protoni jää ytimeen ja elektroni ja antineutriino poistuu ytimestä β^- -säteilynä. β^+ -hajoamisessa (Kuva 8) atomin yksi protoni hajoaa neutroniksi ja positroniksi ja atomista poistuu positroni ja neutriino. (Ikäheimonen, 2002, s. 21)



Kuva 7 Yleinen beeta⁻-hajoamisreaktio (kuva <https://ydinasiaa.fi/ionisoiva-sateily/sateilylajit/beetasateily/>)



Kuva 8 Esimerkki Beeta⁺-hajoamisesta (kuva: <https://ydinasiaa.fi/ionisoiva-sateily/sateilylajit/beetasateily/>)

Gammasäteily

Gammasäteily on atomiytimen energiatilan muutoksesta aiheutuvaa ionisoivaa sähkömagneettista säteilyä. Gammasäteilyä syntyy fission tai alfa- ja beetahoajoamisen seurauksena kun uusi ydin on virittyneessä tilassa lähettäen lyhytaaltoista korkeaenergistä säteilyä. (Säteilyturvakeskus, 2020)

Koska gammasäteily on sähkömagneettista aaltoliikettä, se on hyvin läpätunkevaa ja sen vaimentaminen vaatii paksun kerroksen lyijyä, betonia tai terästä. Gammasäteily on haitallista, sillä säteilyn intensiteetti on suuri, jolloin kehon sisällä tapahtuva ionisointi on todennäköistä, vaikka suurin osa säteilystä kulkeutuukin kehon läpi. (Säteilyturvakeskus, 2020)

3.2 Radioaktiivinen Sr-89 ja Sr-90

Alkuaineilla on eri isotooppeja, joiden kemiallinen käyttäytyminen on sama, mutta ydinfysikaaliset ominaisuudet voivat olla erilaiset. Alkuaineiden eri isotooppien protonimäärä on sama, mutta niissä on eri määrä neutroneja. (radioactivity.eu.com, ei pvm)

Strontium on jaksollisen järjestelmän ryhmään kaksi kuuluva maa-alkalimetalli, jonka järjestysluku on 38 ja sillä on 33 isotooppia. Strontium ei ole luonnossa radioaktiivinen, mutta sillä on fissiona syntyviä radioaktiivisia isotooppeja. Sr-89 ja Sr-90 ovat puhtaita beetaemittereitä, eli emittoivat pelkästään beetasäteilyä. Sr-90 kertyy kalsiumin tavoin luustoon, voiden aiheuttaa luusyöpää tai syöpää lähellä oleviin kudoksiin (radioactivity.eu.com, ei pvm)

Strontium-90 on strontiumin radioaktiivinen isotooppi, jota syntyy uraani-235:n fissiotuotteena (Kuva 5). Sr-90 on yksi merkityksellisimmistä ydinvoimaloiden päästöistä pitkäikäisyytensä takia, sillä sen puoliintumisaika on 28,79 vuotta. Sr-90:n osuus Uraani-235 fissiotuotteista on 5,8 %.

Sr-89 syntyy Sr-90 tavoin fissiona uraani-235 fissiotuotteena. Sr-89 puoliintumisaika on 50,6 päivää. Sr-89 hajoamistuote on vakaa Y-89

4 Sr-89/90 aktiivisuuden määrittäminen

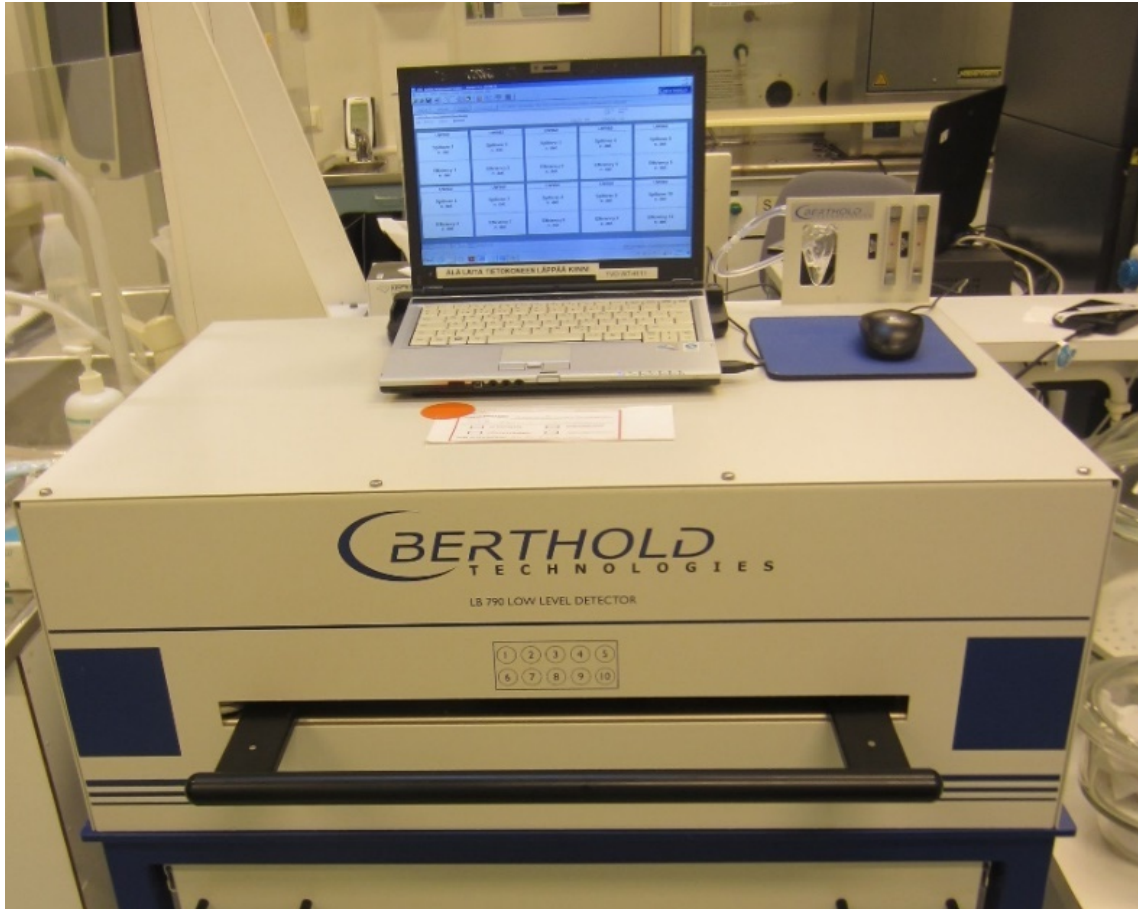
Radioaktiivisuutta voidaan mitata monin eri menetelmin. Olkiluodon ydinvoimaloissa määritetään gamma-, beeta- ja alfa-aktiivisuuksia. Gammasäteily voidaan määrittää gammaspektrometrian avulla. Gammaspektrometrian analyysimenetelmä perustuu radionuklidin lähettämään gammasäteilyn energiajakaumaan

4.1 Sr89/90 aktiivisuuden mittaaminen

Olkiluodon ydinvoimalan radiokemian laboratoriossa on mahdollista määrittää Sr-89/90-aktiivisuutta nestetuikelaskurilla tai verrannollisuuslaskurilla. Opinnäytetyössä käytettiin verrannollisuuslaskuria Sr-89/90 aktiivisuuden määrittämiseksi.

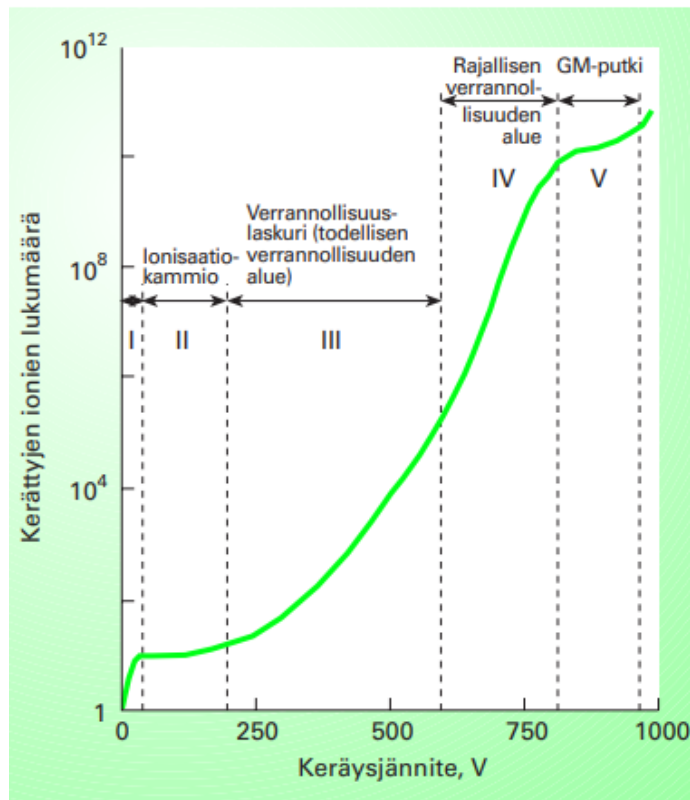
4.2 Verrannollisuuslaskuri

Verrannollisuuslaskuri on kaasutäytteinen hiukkasilmaisoin. Kuva 9 on verrannollisuuslaskuri. Yksinkertaisin ilmaisoin on kaasun täyttämä tila kahden elektrodin välisessä sähkökentässä. Ionisoivan säteilyn osuessa kaasun täyttämään tilaan, jolloin kaasu muodostaa ionipareja, jotka kerätään elektrodeille. Riippuen sähkökentän voimakkuudesta ilmaisoin toimii eri tavoin, joko ionisaatiokammiona, verrannollisuuslaskurina tai geigerputkena. (Ikäheimonen, 2002, ss. 118-120)



Kuva 9 Verrannollisuuslaskuri (Kuva: Mira Meriläinen 11/2021)

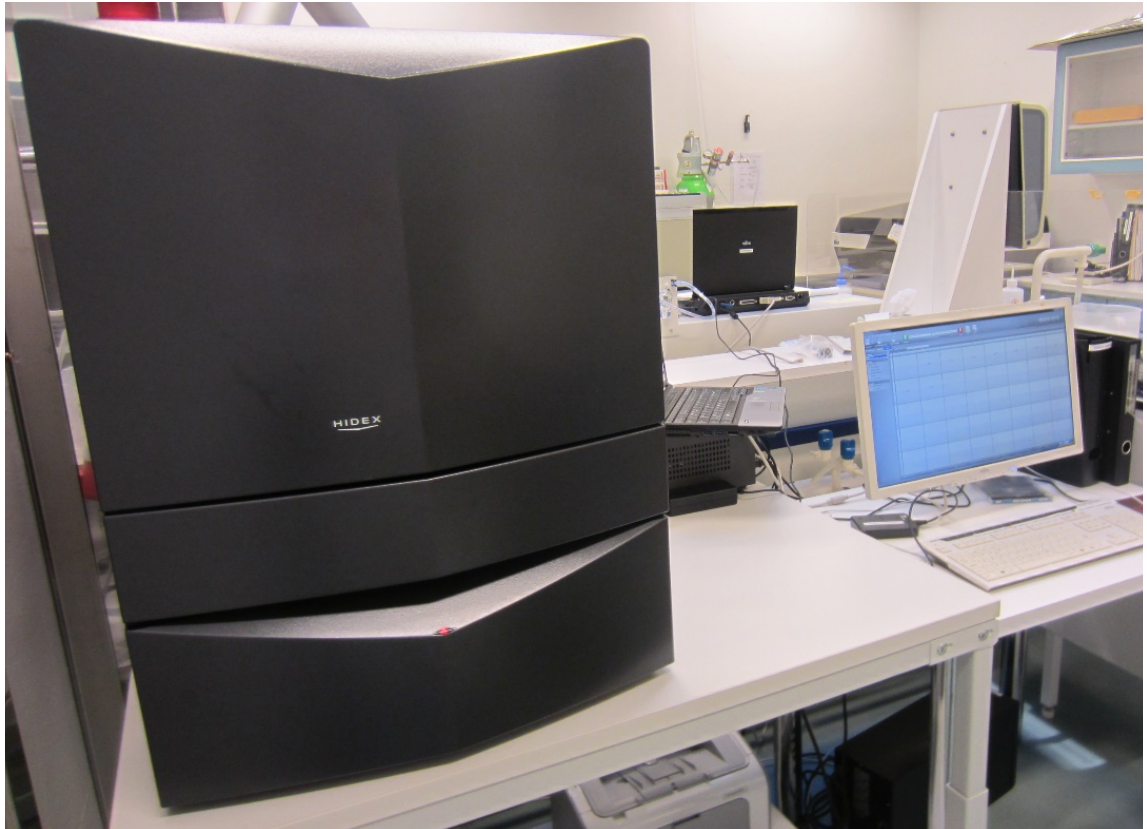
Verrannollisuuslaskurin toiminta perustuu mittauskaasun atomien ionisointiin näytteen emittoiman säteilyn avulla, jolloin mittauskaasusta irronneet elektronit liikkuvat kohti suuren jännitteen omaavaa anodilankaa kiihtyvällä nopeudella ionisoiden samalla lisää atomeja. Kun verrannollisuuslaskurin keräysjännitettä nostetaan varauspulssin amplitudi kasvaa (Kuva 10). Jännitteen nostamisessa syntyvät uudet elektronit kiihtyvät sähkökentässä aiheuttaen elektronivyöryn. Mittauksessa syntyvä jännite on verrannollinen säteilyn energiaan. Verrannollisuuslaskurin täytekaasuna toimii joko P-10-kaasuseos, jossa on 90 % argonia ja 10 % metaania tai Corgonia, josta 90 % on argonia ja 10 % CO₂. Mitattavat α - ja β - säteily aiheuttavat pulsseja ainoastaan mittausdetektorissa. Taustasäteily aiheuttaa pulsseja samanaikaisesti sekä mittaus- että antikoinssidetektorissa, jolloin taustapulssi hylätään. (Ikäheimonen, 2002, ss. 118-120)



Kuva 10 Kaasutäytteisten ilmaisimien toiminta eri keräysjännitteillä (STUK: Säteily ja sen havaitseminen)

4.3 Nestetuikelaskuri

Nestetuikelaskuria (Kuva 11) käytetään α - ja β - säteilyn mittaamiseen. Tuikeilmaisimen toiminta perustuu säteilyenergian absorboitumiseen, jolloin säteily virittää nestetuikeaineessa atomin energiatilalle, jonka purkautuminen havaitaan ultraviolettifotoneina tai näkyvänä valona. Valon säteet osuvat valomonistinputkelle, jonka fotokatodi emittoi elektroneja valon osuessa siihen. Näytteisiin lisättävän tuikeaineen tiheys on tarpeeksi suuri saavutettavakseen riittävän säteilyn absorptiotodennäköisyyden. Tuikeaineen on oltava läpinäkyvää absorptio jälkeen syntyvälle lumisenssin valolle. Lopuksi emittoituvan valon aallonpituuden on oltava valomonistinputken herkkyysalueella. Nestetuikeaineena voidaan käyttää esimerkiksi aromaattisia hiilivetyjä tai muita orgaanisia kiinteiden ja nestemäisten aineiden seoksia. (Ikäheimonen, 2002, ss. 122-126)



Kuva 11 Nestetuikelaskuri (Kuva: Mira Meriläinen 2021)

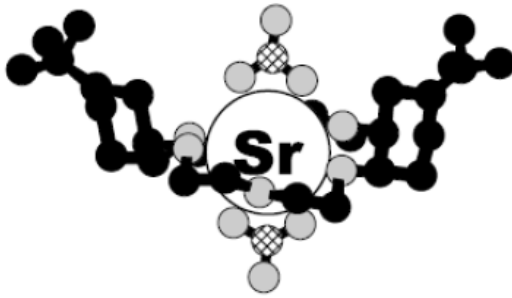
5 Radioaktiivisen strontiumin pitoisuuden määrittäminen vesi- ja suodatinnäytteistä

5.1 Menetelmän perusteet

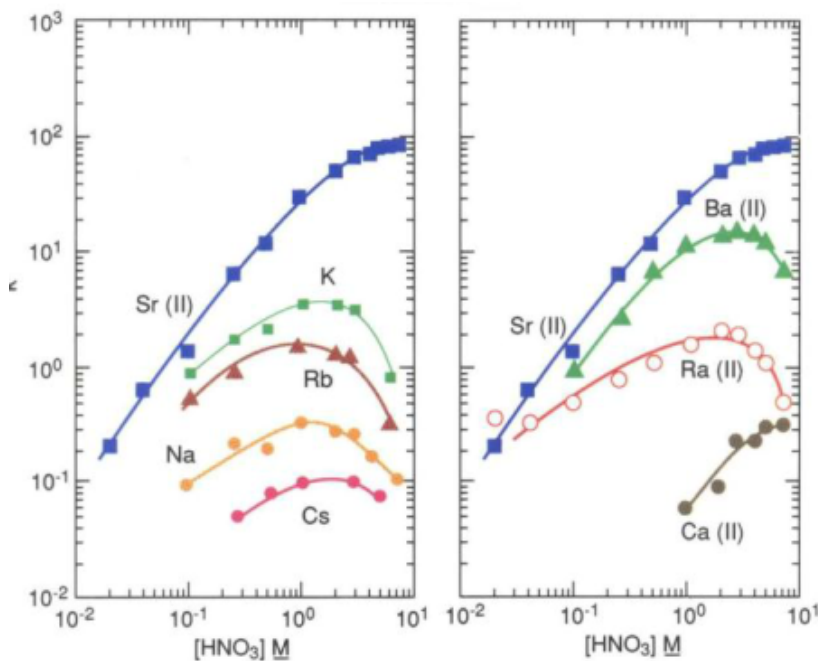
Radioaktiivisen strontiumin pitoisuuden määrittäminen perustuu Eichromin ohjeeseen Strontium-89/90 in water (Eichrom, www.eichrom.com, 2014) ja Rapid determination of Sr in Emergency Air Filter Samples (Eichrom, www.eichrom.com, 2018). Näytteet käsitellään sellaiseen muotoon, josta ne voidaan imusuodattaa mittausta häiritsevistä muista nuklideista Sr-hartsin avulla.

Vesinäytteille tehdään kalsiumfosfaattisaostus strontiumin konsentroimiseksi, jolloin strontium saostuu ja alkaliset metallit jäävät jätteeseen. Suodatinnäytteet hajotetaan vahvalla hapolla ennen näytteiden eluointia. Ennen eluointia näytteisiin lisätään typpihappoa ja alumiininitraattia. Sr-89/90 erotetaan näytteistä ioninvaihdolla käyttämällä Sr-hartsia.

Sr-hartsin pystyy kiinnittymään 8 mg strontiumia ilman että tapahtuu läpivuotoa. Kuva 12 **Virhe. Viitteen lähde ei löytnyt.** on esitetty kuinka Sr-hartsin kruunueetteri sitoutuu strontiumin ympärille (Hiiliatomit on kuvattu mustalla, happiatomit harmaalla ja typpiatomit valkoisella). Kuvio 1 mukaan strontiumin affiniteetti Sr-hartsin kasvaa typpihapon pitoisuuden myötä saavuttaen maksimi k' arvon 8 M typpihapolla, eli kuinka monta kolonnin vapaatilavuutta eluointipiikin maksimiin. Bariumia lukuun ottamatta alkali- ja maa-alkaalimetallit eivät kiinnity hartsin 8 M typpihappoon liuotettuna. Strontium saadaan kiinnittymään hartsin 8 M typpihapolla ja irtoamaan 0,05 M typpihapolla. Eluoinnin jälkeen näytteet haihdutetaan metalliselle plansetille ja mitataan verrannollisuuslaskurin avulla. 3 viikon kuluttua ensimmäisestä eluoinnista Sr-90 ja sen hajoamistuote Y-90 on tasapainossa, jolloin eluoimalla ja mittaamalla Y-90 saadaan laskettua Sr-90 aktiivisuus. Y-90 analysoimiseksi näyte liuotetaan 8 M typpihappoon ja suodatetaan Sr-patruunan läpi, jolloin strontium kiinnittyy hartsin ja Y-90 kulkeutuu eluentin mukana näytteeseen. Y-90 näyte haihdutetaan metalliselle plansetille ja mitataan verrannollisuuslaskurilla.



Kuva 12 Sr-hartsiiin sitoutunut strontium (Triskem)



Kuvio 1 k' arvot Sr-hartsilla. (Triskem)

Näytteistä määritetään saanto näytteiden käsittelystä johtuvan menetyksen vuoksi. Ennen näytteenkäsittelyä näytteisiin punnitaan tarkka määrä stabiilia strontiumnitraattia. Strontiumnitraatti käyttäytyy näytteenkäsittelyssä kuten Sr89/90, joten strontiumnitraattia häviää näytteenkäsittelyssä sama määrä kuin radioaktiivistakin strontiumia. Näytteet haihdutetaan tasapohjaiselle metalliselle plansetille ja punnitaan analyysivaa'alla. radioaktiivisen strontiumin massa on mitätön strontiumnitraatin massa nähden, joten plansetille haihtunut kide on peräisin nitraatista. Näytteet mitataan planseteilla verrannollisuuslaskurilla. Näytteet on myös mahdollista mitata nestetuikelaskurilla Sr-89:n ja Y-90:n lähettämästä tserenkovin säteilystä.

Opinnäytetyössä keskitytään menetelmän kehittämiseen. Menetelmän käyttöönotto vaatii verrannollisuuslaskurin ja menetelmän validoinnin. Menetelmän validointiin tarvitaan Sr-89 ja Sr-90 merkkiaineet, mutta Sr-89:n lyhyen puoliintumisajan vuoksi opinnäytetyön menetelmänkehitys tehtiin käyttämällä Sr-90. Näytteen mitattu Sr-90 aktiivisuus tulisi olla sama kuin Y-90:n aktiivisuus, sillä ne saavuttavat tasapainon noin kolmen viikon kuluttua ensimmäisestä erotuksesta. Validoinnissa mitataan yhdistetyt Sr-89 ja Sr-90 aktiivisuudet ja Y-90 mittaustulosten perusteella voidaan laskea erotellut aktiivisuudet Sr-89:lle ja Sr-90:lle. Näytteisiin lisättävät Sr-89 ja Sr-90 merkkiaineet valmistetaan jäljitettävistä standardeista, joiden tarkka aktiivisuus voidaan laskea valmistuspäivän ja puoliintumisajan perusteella.

5.2 Työvaiheet

Menetelmänkehitystä varten valmistettiin testinäytteitä kuvaamaan sekä vesinäytteitä että aerosolinäytteitä. Aerosolinäytteet tullaan keräämään suodattimista, joten menetelmäkehitystä varten suodattimet käsiteltiin tunnetuilla Sr-90 aktiivisuuksilla.

Vesinäytteiden esikäsittely

Testinäytteet valmistettiin käyttämällä täyssuolapuhdistettua 733-vettä ja punnitsemalla tarkasti haluttu aktiivisuus Sr-90-merkkiainetta ja 1 g Sr-kantajaliuosta. Näytteet kestävästiin 5 ml:llä väkevää typpihappoa näytelitraa kohden, jotta strontium pysyy liukoisessa muodossa eikä tartu näytepullon seinämiin.

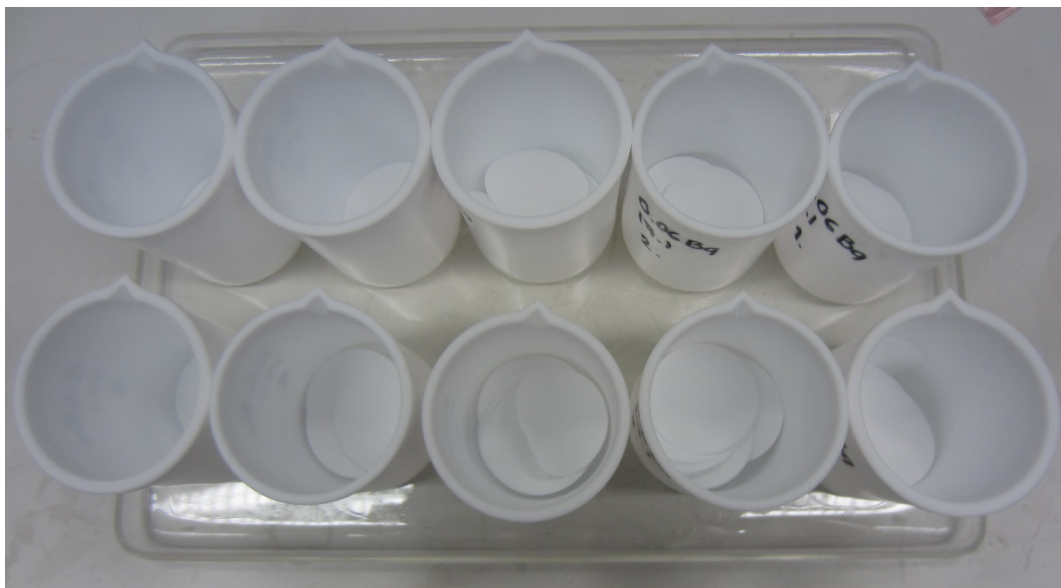
Näytteille tehtiin kalsiumfosfaattisaostus (Kuva 13), jolloin liuoksesta saostettiin strontium ja erotettiin alkalimetallit ja anioniset komponentit. Kalsiumfosfaattisaostuksessa näytteisiin lisätiin kalsiumnitraattia, diammoniumvetyfosfaattia ja fenoliftaleiini-indikaattoria. Kalsiumnitraatista ja diammoniumvetyfosfaatista syntyvä kalsiumfosfaatti saostuu korkeassa pH:ssa. Näyte lämmitettiin ja saostettiin natriumhydroksidin avulla, indikaattorina käytettiin fenoliftaleiinia. Strontium saostuu strontiumfosfaattina. Saostuman vajottua dekantterin pohjalle näyte dekanttoitiin ja sentrifugoitiin useita kertoja, kunnes natriumhydroksidi on huuhtoutunut pois.



Kuva 13 Kalsiumfosfaattisaostus (Kuva: Mira Meriläinen 2021)

Aerosolisuodattimen esikäsittely

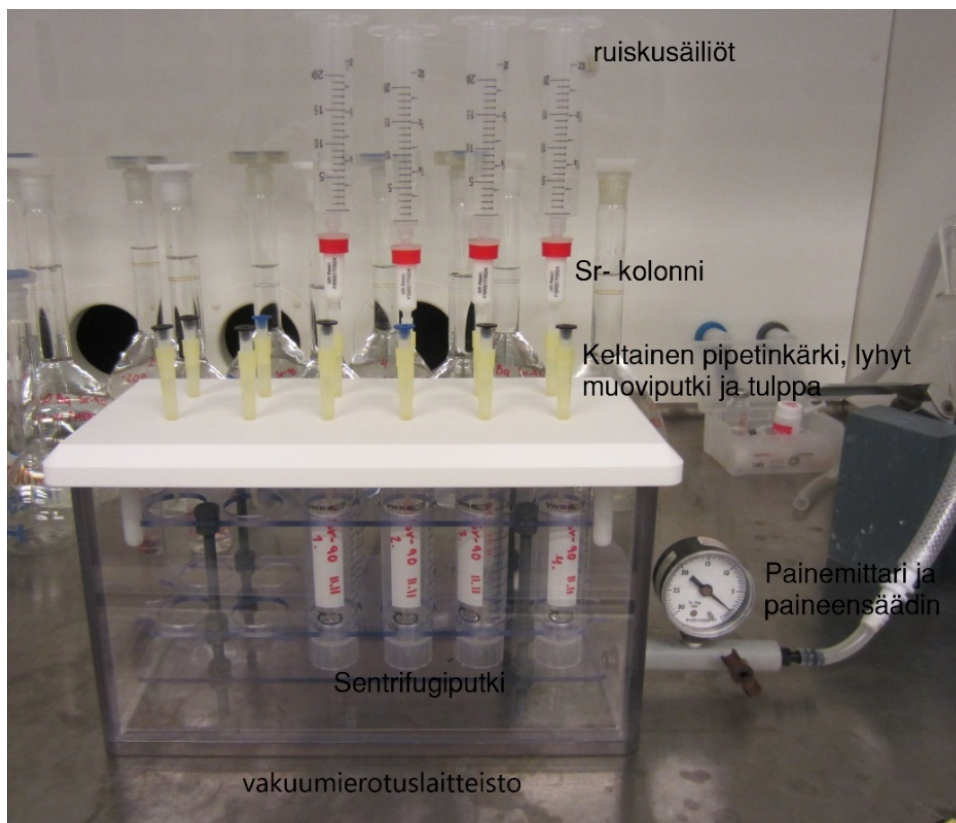
Menetelmän kehityksen testinäytteiden valmistuksessa käytettäviin puhtaisiin suodattimiin punnittiin tarkasti haluttu aktiivisuus Sr-90:tä ja 1 g Sr-kantajaa. Aerosolisuodattimet harjoitettiin ennen eluointia lisäämällä niihin väkevää typpihappoa, vetyfluoridihappoa ja vetyperoksidia. Happoja lisättiin suodattimiin useassa erässä välissä haihduttaen näytteet kuivaksi. Vetyfluoridi on happoa, joka hajottaa lasikuidun, minkä takia näytteet hajotetaan teflon-dekantereissa (Kuva 14). Typpihappo ja vetyperoksidi hajottavat suodattimesta orgaaniset aineet. Lopuksi näyte haihdutetaan boorihapossa, joka kompleksoi näytteeseen jääneen fluoridin muodostaen siitä tetraborifluorohappoa.



Kuva 14 Lasikuitusuodattimet teflondekanterista

Eluointi

Vesi- ja suodatinnäytteiden esikäsittelyn jälkeen näytteistä erotetaan mittausta häiritsevät muut nuklidit eluomalla ne vakuuimierotuslaitteistoa (Kuva 15) käyttämällä. Ennen eluointia testinäytteisiin lisätään väkevää typpihappoa ja alumiininitraattia. Vakuuimierotuslaitteiston paine säädetään niin, että hartsin läpi menevä virtaus on noin 1-2 ml/min. Näyte virtaa hartsin läpi jolloin strontium jää hartsiin. Y-90 ei kiinnity Sr-hartsiin, vaan kulkeutuu jätteeseen 8 M typpihapon mukana. Sr-89/90 kiinnittyy hartsiin ja se saadaan lopuksi eluotua Sr-hartsista 0,05 M typpihapolla.

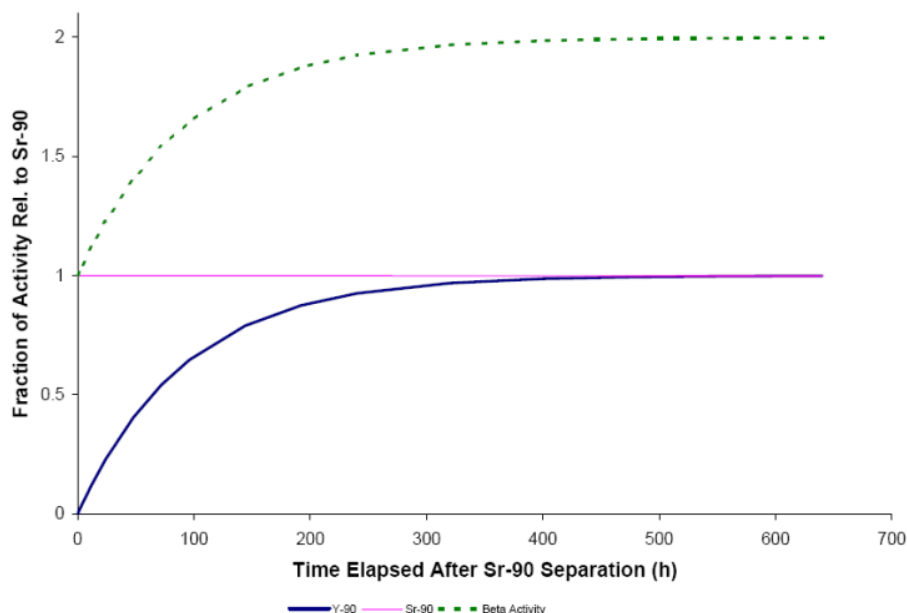


Kuva 15 Vakuuierotuslaitteisto (Mira Meriläinen 2021)

Näytteiden mittaus verrannollisuuslaskurilla

Eluoinnin jälkeen näyte haihdutetaan pyöreälle metalliselle plansetille käyttämällä erillistä lämpölevyä. Haihdutuksen jälkeen plansetit asetetaan verrannollisuuslaskurin detektoreille. Mittausaika näytteille on kolme tuntia ja kolme toistoa. Ensimmäisestä mittauksesta saadaan kokonaisaktiivisuus Sr-89/90:lle. **Virhe. Viitteen lähde ei löytenyt.** esittää Sr-90 hajoamisen Y-90:ksi. Sr-89/90 eluoinnin ja mittauksen jälkeen näyte säilötään vetokaapissa parafilmillä tai kannen alla 3 viikkoa, jolloin Sr-90 ja Y-90 saavuttavat tasapainotilan (Kuvio 2 **Virhe. Viitteen lähde ei löytenyt.**). Näyte liuotetaan 8 M typpihappoon ja eluoidaan uudelleen jolloin Sr-89/90 kiinnittyy Sr-hartsin ja Y-90 kulkeutuu hartsin läpi. Hartsin läpi kulkeutunut 8 M:ssä typpihapossa oleva Y-90 analysoidaan verrannollisuuslaskurilla. Sr-90 ja Y-90 ovat Y-90 mittaushetkellä tasapainossa, jolloin voidaan Y-90 aktiivisuuden perusteella

tietää Sr-90 aktiivisuus. Sr-89 aktiivisuus saadaan vähentämällä edellisestä kokonais- Sr-mittauksesta Sr-90 aktiivisuus.



Kuvio 2 Y-90 sisään kasvu tasapaino Sr-90:ssä (kuva: cfpub.epa.gov/si/si_public_file_download.cfm?p_download_id=525787)

Saannon määrittäminen

Saostuksen, eluoinnin ja muiden käsittelyvaiheiden jälkeen osa strontiumista häviää näytteen käsittelyssä. Stabiilin Sr-kantajan saannon määrittämisellä voidaan laskea myös Sr-89/90 saanto, sillä Sr-89/90 massa on merkityksetön lisättyyn Sr-kantajaan verrattuna. Strontiumnitraattipitoisuus voidaan mitata gravimetrisesti tai käyttämällä plasmamassaspektrometria. Opinnäytetyössä saanto määritettiin gravimetrisesti. Saannon määrittämiseen tarvittava Sr-kantaja valmistetaan stabiilista Sr-nitraatista lisäämällä sitä tarkkaan punnittu määrä litraan MQ-vettä. Näytteisiin mitataan Sr-kantajaa n. 1 g, josta laskemalla voidaan määrittää, paljonko näytteeseen on lisätty stabiilia strontiumnitraattia.

Eluoinnin jälkeen näyte haihdutetaan metalliselle plansetille, johon strontiumnitraatti kiteytyy. Näyte tulee lämmittää yli 100 °C:een lämmössä, jotta mahdollinen kosteus haihtuu näytteestä pois. Saannon perusteella lasketaan mitatusta aktiivisuudesta todellinen aktiivisuus. Strontiumnitraatin osuus Sr-kantajassa ja saannon määrittäminen on esitetty kaavoissa 4,5 ja 6. Laskuesimerkkinä

on näyte, jonka teoreettinen aktiivisuus on 105,24 Bq ja mitattu saantokorjattu aktiivisuus on 105,85 Bq.

$$m_1 (\text{Sr}(\text{NO}_3)_2) = \frac{m_2(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2)}{m_2(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2) + m_3(733 + \text{vesi})} = \frac{12,10181 \text{ g}}{1007,11 \text{ g}} = 0,012016 \text{ g/1g} \quad (2)$$

$$\text{Saanto\%} = \frac{m_4}{m_5} \cdot 100\% = \frac{0,0115 \text{ g}}{0,0121 \text{ g}} \cdot 100\% = 95,24 \% \quad (3)$$

$$\text{Saanto (Sr)} = \frac{\text{aktiivisuus (Sr)}}{\text{Saanto-\%}} = \frac{99,6 \text{ Bq}}{95,24 \%} = 104,58 \text{ Bq} \quad (4)$$

m_1 = Strontiumnitraatin osuus kantajassa, g/1g

m_2 = Punnitun strontiumnitraatin massa, g

m_3 = Sr – kantajan kokonaismassa, g

m_4 = Näytteeseen haihdutettu Sr – nitraatti

m_5 = Näytteeseen lisätty Sr – kantajassa ollut Sr – nitraatti

Saanto% = Saanto laskettuna Sr – kantajalla

Saanto (Sr) = Saantokorjattu aktiivisuus

aktiivisuus (Sr) = Mitattu aktiivisuus näytteessä

5.3 Mittaukset verrannollisuuslaskurilla

Ennen testinäytteiden mittausta verrannollisuuslaskurille on tehtävä taustamittaus, kalibroida menetelmä strontiumille ja yttriumille ja määrittää määrittäjäalaraja. Laitteen taustamittaus tehtiin asettamalla mittauskammioihin tyhjät puhtaat metalliset plansetit. Taustamittauksen tarkoituksena on mitata taustasäteilyn ja kontaminaation aiheuttamat pulssit, jotta ne voidaan vähentää näytteiden antamista pulsseista. Verrannollisuuslaskurin kalibrointi tehtiin käyttämällä 250 Bq:n Sr-90- ja Y-90 lähteitä. Määrittäjäalarajamittauksen tulosten

keskiarvon ja keskihajonnan avulla laskettiin alhaisin mahdollinen aktiivisuus mitä laitteella voidaan mitata luotettavasti.

Verrannollisuuslaskurin kalibrointi

Ennen verrannollisuuslaskurin kalibrointia laitteelle suoritettiin testimittaus tasapohjaisella (Kuva 17) ja aaltopohjaisella plansetilla (Kuva 16 **Virhe. Viitteen lähde ei löytnyt.**), käyttäen testinäytteitä joihin lisättiin 5 Bq:n aktiivisuus Sr-90: nta. Testimittauksella selvitettiin miten samankaltaisia tuloksia laittella saadaan käyttämällä eri plansetteja. Testimittauksen tulokset ovat Taulukko 3 ja **Virhe. Viitteen lähde ei löytnyt.** Tasapohjaista plansettia käyttäen keskihajonta oli pienempi, joten verrannollisuuslaskurin kalibrointi, määritysalarajamittaukset ja testinäytteiden mittaus suoritettiin sillä.

Taulukko 3 Aaltopohjaisella plansetilla mitattu aktiivisuus.

Näyte	teoreettinen aktiivisuus (Bq)	mitattu aktiivisuus (Bq)
1	4,457	4,762
2	4,459	4,781
3	4,482	4,576
4	4,451	4,730
keskiarvo	4,462	4,712
keskihajonta	0,0118	0,0808



Kuva 16 Aaltopohjainen plansetti (Kuva: Mira Meriläinen 10.11.2021)**Virhe. Viitteen lähdettä ei löytynyt..**



Kuva 17 Tasapohjainen plansetti (Kuva: Mira Meriläinen 10.11.2021)

Kalibrointia varten valmistettiin neljä 250 Bq:n Sr-90 ja Y-90 standardia, joista testimittauksen jälkeen valittiin kalibrointistandardiksi näyte, joka antoi näytteiden kanssa yhteneväisimmän tuloksen. Kalibrointi suoritettiin jokaiseen laitteen kymmeneen mittauskammioon samasta standardista. Sr-90 ja Y-90-pitoisuuksien määrittäminen menetelmät kalibroitiin erikseen. Kalibrointia varten tehtyjen kalibrointimittausten tulokset olivat puolet teoreettisesta aktiivisuudesta, sillä testimittauksen menetelmä oli tehty näytteillä, joissa Sr-90 ja Y-90

aktiivisuudet ovat tasapainossa ja laite vähensi tuloksista Y-90 osuuden. Taulukossa 5 on esitetty kalibrointistandardien mittaustulokset. Sr-90 ja Y-90 kalibrointiin valittiin näytteet numero 4.

Taulukko 4 Kalibrointia varten tehtyjen mittausten aktiivisuus

Näyte	Teoreettinen aktiivisuus (Bq)	Mitattu aktiivisuus (Bq)
1 (Sr-90)	249,01	129
2 (Sr-90)	249,48	124
3 (Sr-90)	249,13	124
4 (Sr-90)	248,35	123
1 (Y-90)	249,01	118
2 (Y-90)	249,48	117
3 (Y-90)	249,13	118
4 (Y-90)	248,35	113

Määrittysalarajan määrittäminen

Määrittysalarajalla tarkoitetaan laitteella mitattavaa pienintä mahdollista aktiivisuutta. Verrannollisuuslaskurin määrittysalaraja määritettiin mittaamalla laitteen jokaisessa kammiossa tyhjää metallista plansettia. Mittaustulokset on esitetty Taulukko 5. Määrittysalarajan määrittämisessä käytetään mittaustulosten keskiarvoa. Verrannollisuuslaskurin määrittysalarajan laskutoimitus on esitetty kaavassa $MDA=10 \cdot s + KA = 10 \cdot 0,00220523 + 0,002398 \text{ Bq} = 0,02445 \text{ Bq}$ (5).

Mittauskammio	Mitattu aktiivisuus (Bq)
1	0,00730
2	0,00424
3	0,00336
4	0,00

5	0,00161
6	0,00
7	0,00161
8	0,00082
9	0,00224
10	0,00280
Keskiarvo	0,002398

Taulukko 5 Verrannollisuuslaskurin määrittysalarajamittauksen tulokset

$$MDA = 10 \cdot s + KA = 10 \cdot 0,00220523 + 0,002398 \text{ Bq} = 0,02445 \text{ Bq} \quad (5)$$

$MDA =$ määrittysalaraja, Bq

$s =$ keskihajonta

$KA =$ keskiarvo, Bq

Näytteestä tehtävän analyysin määrittysalaraja saa olla korkeintaan 0,4277 Bq. YVL C.3 ohjeesta lasketaan mikä määrittysalaraja analyysistä on saatava täyttääkseen viranomaisvaatimukset. YVL C.3 ohjeen vaatimuksessa laitteen määrittysalarajan tulee olla alle 0,0001 Bq/m³. Kaavoissa 1 ja 2 määrittysalarajan määrittys laskut.

$$V = t \cdot f = 129600 \text{ min} \cdot 33 \text{ l/min} = 4277 \text{ m}^3 \quad (6)$$

$$MDA = V \cdot MDA_1 = 4277 \text{ m}^3 \cdot 0,0001 \text{ Bq/m}^3 = 0,4277 \text{ Bq} \quad (7)$$

$t =$ näytteenottoväli, min

$f =$ näytevirtaus, l/min

$V =$ virtaus näytteenottovälillä

$MDA =$ Havaitsemisraja 3kk näytteenottoajalla, Bq

$MDA_1 =$ havaitsemisraja, Bq/m³

5.4 Testinäytteiden mittaustulokset

Testinäytteitä Mittaustuloksista

Teoreettinen aktiivisuus laskettiin näytteeseen punnitun Sr-90 aktiivisuuden perusteella. Teoreettisen aktiivisuuden laskukaava on esitetty kaavassa

$$A_{teor} = m \cdot A \quad (8)$$

$$A_{teor} = m \cdot A \quad (8)$$

A_{teor} = Teoreettinen aktiivisuus, Bq

m = näytteeseen punnittu sekundääriliuoksen massa, g

A = näytteeseen punnitun Sr90 aktiivisuus grammassa, Bq/g

Sr-kantajassa oleva strontiumnitraatin perusteella laskettiin näytteiden saanto.

$$m_{Sr(NO_3)_2} = m_1 \cdot m_2$$

$$Saanto\% = \frac{m_3}{m_{Sr(NO_3)_2}} \cdot 100 \%$$

$$A_s = \frac{A}{Saanto\%}$$

$m_{Sr(NO_3)_2}$ = Näytteeseen lisätyn strontiumnitraatin määrä, g

m_1 = strontiumkantajaliuoksen sisältämä strontiumnitraatti grammassa, g

m_2 = Näytteeseen punnitun strontiumkantajan määrä, g

m_3 = Sr(NO₃)₂ määrä näytteenkäsittelyn jälkeen, g

Saanto% = Sr(NO₃)₂ ero enne ja jälkeen näytteenkäsittelyn, %

A_s = Saantokorjattu aktiivisuus, Bq

A = Mitattu aktiivisuus, Bq

Näyte haihdutettiin kuivaksi metalliselle plansetille ennen mittausta, joten pääteltiin ettei strontiumnitraatin mahdollinen kidevesi tai pintakosteus poistunut. Strontiumnitraatin kidevesimäärän massan muutosta testattiin lämmittämällä näytteitä 12 tuntia 130 °C:ssa lämpökaapissa, jolloin kidevedet haihtuivat ja

$A = \text{Mitattu aktiivisuus, Bq}$

Näyte haihdutettiin kuivaksi metalliselle plansetille ennen mittausta, joten pääteltiin ettei strontiumnitraatin mahdollinen kidevesi tai pintakosteus poistunut. Strontiumnitraatin kidevesimäärän massan muutosta testattiin lämmittämällä näytteitä 12 tuntia 130 °C:ssa lämpökaapissa, jolloin kidevedet haihtuivat ja saantokorjattu aktiivisuus oli todenmukaisempi. Testinäytteiden punnitustulokset ennen ja jälkeen lämpökaapin on kuvattu

Taulukko 6. Testinäytteiden avulla laskettiin, kuinka paljon massa muuttuu lämmityksen seurauksena. $m\% = \frac{(m_1 - m_2)}{m_2} = \frac{(0,01283 \text{ g} - 0,0105 \text{ g})}{0,0105 \text{ g}} * 100\% = 22,19 \%$
(9 on esitetty näytteiden lämmityksen vaikutus massaan.

Taulukko 6 testinäytteiden punnitustulokset enne ja jälkeen lämpökaapin.

Näyte	Ennen kidevesien haihdutusta (g)	Kidevesien haihdutuksen jälkeen (g)	Massaero (%)
1	0,01283	0,0105	22,19
2	0,01287	0,0099	30
3	0,01198	0,0098	22,24
4	0,01301	0,011	18,27
5	0,0124	0,0104	19,23

$$m\% = \frac{(m_1 - m_2)}{m_2} = \frac{(0,01283 \text{ g} - 0,0105 \text{ g})}{0,0105 \text{ g}} * 100\% = 22,19 \% \quad (9)$$

$m\% = \text{Punnitustulosten ero, \%}$

$m_1 = \text{massa ennen kidevesien haihdutusta, g}$

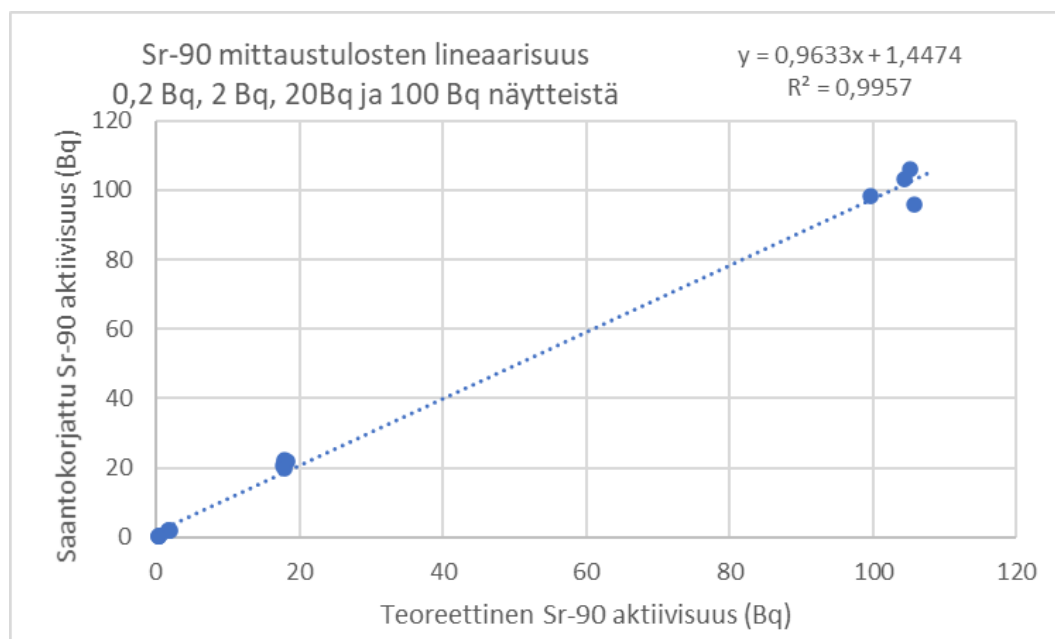
$m_2 = \text{massa kidevesien haihdutuksen jälkeen, g}$

Vesinäytteet

Testinäytteissä käytettiin Sr-90 merkkiainetta. Vesinäytteiden Sr-mittauksissa käytettiin testinäytteitä, joiden aktiivisuudeksi säädettiin 0,2 Bq, 2 Bq ja 20 Bq. Testinäytteet tehtiin 733-veteen ja 100 Bq testinäyte, joka tehtiin korkeaan boorikonsentraatioiseen 733-veteen. Y-90 tulokset saatiin 2 Bq:n ja 20 Bq näytteistä. Jokaisesta eri aktiivisuudesta tehtiin 5 rinnakkaista näytettä. Validointiin tulee jatkossa valmistaa toistotarkkuusnäytteitä ja päästövesiin tehtyjä näytteitä. Nämä näytteet valmistettiin ja mitattiin mutta näitä tuloksia ei käytetty opinnäytetyössä.

Mittaustuloksista laskettiin keskihajonta ja piirrettiin lineaarisuuskuvaajat teoreettisen aktiivisuuden ja saantokorjatun aktiivisuuden perusteella. Sr-90 mittaustulosten lineaarisuus on esitetty Kuvio 3.

Kuvio 3 Sr-90 testivesinäytteiden mittaustulosten lineaarisuus

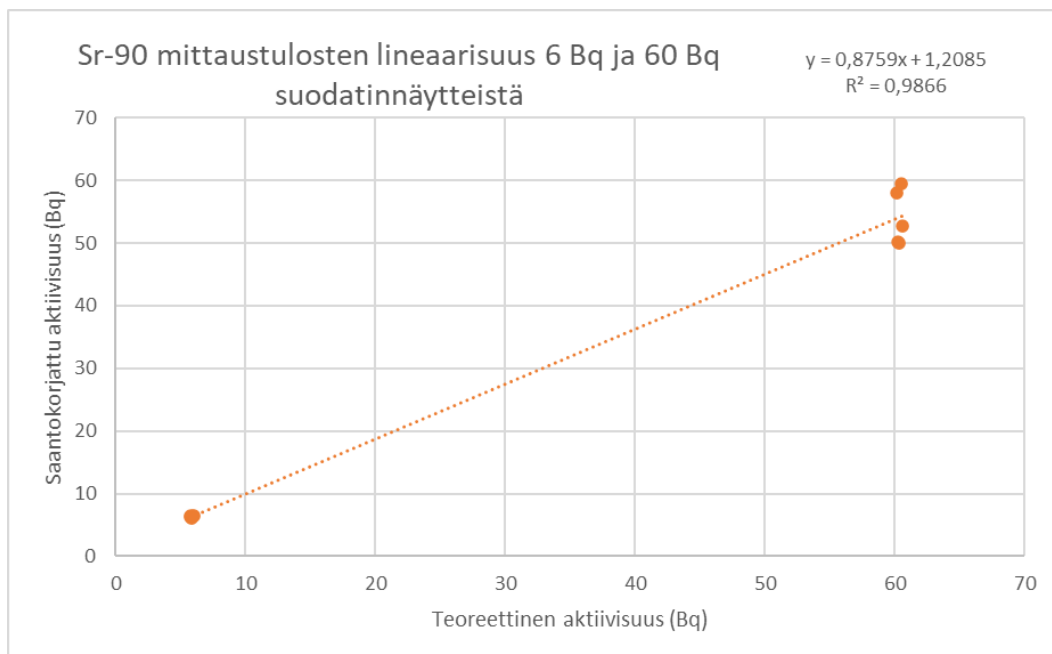


Suodatinnäytteet

Testinäytteissä käytettiin Sr-90 merkkiainetta. Suodatinnäytteiden tuloksissa käytettiin 6 Bq ja 60 Bq tuloksia. Lisäksi valmistettiin 0,06 Bq ja 0,6 Bq

aktiivisuuksilla olevia näytteitä, mutta näistä ei saatu saantokorjattuja aktiivisuuksia opinnäytetyöhön. Sr-90 mittaustulosten lineaarisuus on esitetty Kuvio 4.

Kuvio 4 Sr-90 mittaustulosten lineaarisuus 6 Bq ja 60 Bq suodatinnäytteistä



Epävarmuustarkastelu

Aktiivisuusmittauksiin liittyy aina epävarmuutta, sillä mittaustuloksiin vaikuttaa useita tekijöitä, joita ei voida tuntea täysin. Tulosten tulee kuitenkin olla riittävällä mittausepävarmuuden tasolla, jotta tuloksia voidaan käyttää validoinnissa. Analyysitulosten mittausepävarmuuden tunnistaminen on oleellista tulosten jäljitettävyyden ja vertailukelpoisuuden vuoksi.

Opinnäytetyön tuloksien epävarmuustarkastelu tehtiin MUKit ohjelmalla, jota käytetään laboratoriossa menetelmien validoinnissa syöttämällä mittaustulokset ohjelmaan. laboratorion validointiohjeen mukaan menetelmälle on annettava laajennettu kokonaisepävarmuus, joka voidaan määrittää MUKitin avulla. Taulukko 7 Vesinäytteiden laajennettu epävarmuuslaskenta. Askeleessa 1 on analyysin validoitava pitoisuusalue. Askeleen 2 kohdassa A on laskettu laadunvarmistusmittaustulosten keskihajonta. Kohdassa B on laskettu keskihajonta valmistetuilla validointinäytteillä, joista kustakin on neljä rinnakkaista näytettä. Askeleessa 3 on laskettu tuloksen poikkeamasta johtuva epävarmuus, jossa huomioidaan sertifikaatin mukaisen aktiivisuuden epävarmuus. Askeleessa 4 on esitetty askeleen 2 laadunvarmistusnäytteiden ja askeleen 3 menetelmän ja laboratorion epävarmuus. Yhdistetty standardiepävarmuus on edellisten epävarmuuksien summa. Askeleessa 5 on laskettu askeleen 2 ja 3 yhdistetty epävarmuus. Askeleessa 6 on laskettu menetelmän laajennettu epävarmuus. Taulukko 7 on esitetty MUKitilla laskettu vesinäytteiden laajennettu epävarmuuslaskenta.

Taulukko 7 Vesinäytteiden laajennettu epävarmuuslaskenta

Step	Action	Measurand	28.1.2022																				
1	Specify Measurand	Concentration range: 0.2 - 100 Bq/l																					
2	Quantify within-laboratory reproducibility, $u(R_w)$ A: Control sample B: Possible steps not covered by control sample	<p>A: Control samples: Number of control samples: 10 Average concentration: 184.2 Bq/l Standard deviation, s_{Rw} : 2.09 %</p> <p>B: Routine replicate samples : Number of routine replicate samples: 4 Number of parallel measurements: 4 Concentration range: 0.164431 - 100.82475 Bq/l Standard deviation estimate from range, s_r : 19.47 % $u(R_w) = \sqrt{s_{Rw}^2 + s_r^2} = 19.58 \%$</p>																					
3	Quantify method and laboratory bias, $u(bias)$	<p>Method and laboratory bias from certified reference material: Different certified reference materials count, N : 1</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>1</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Certified concentration, $c_{ref i}$</td> <td>1 Bq/l</td> </tr> <tr> <td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref i})$</td> <td>3.00 %</td> </tr> <tr> <td>Measured concentration, c_i</td> <td>0.939600 Bq/l</td> </tr> <tr> <td>Standard deviation of measured concentration, s_{bias}</td> <td>7.55 %</td> </tr> <tr> <td>Number of Measurements, n_i</td> <td>5</td> </tr> <tr> <td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref i}}{c_{ref i}} \cdot 100\%$</td> <td>-6.04 %</td> </tr> <tr> <td>Period of measurements</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>Matrix</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Additional information</td> <td></td> </tr> </tbody> </table> <p>$u(bias) = \sqrt{bias_1^2 + \left(\frac{s_{bias_1}}{\sqrt{n_1}}\right)^2 + u(c_{ref_1})^2} = 7.54 \%$</p>		i	1	Certified concentration, $c_{ref i}$	1 Bq/l	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref i})$	3.00 %	Measured concentration, c_i	0.939600 Bq/l	Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	7.55 %	Number of Measurements, n_i	5	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref i}}{c_{ref i}} \cdot 100\%$	-6.04 %	Period of measurements	-	Matrix		Additional information	
i	1																						
Certified concentration, $c_{ref i}$	1 Bq/l																						
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref i})$	3.00 %																						
Measured concentration, c_i	0.939600 Bq/l																						
Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	7.55 %																						
Number of Measurements, n_i	5																						
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref i}}{c_{ref i}} \cdot 100\%$	-6.04 %																						
Period of measurements	-																						
Matrix																							
Additional information																							
4	Convert components to standard uncertainty	$u(R_w) = 19.58 \%$ $u(bias) = 7.54 \%$																					
5	Calculate combined standard uncertainty, u_c	$u_c = \sqrt{u(Rw)^2 + u(bias)^2} = 20.98 \%$																					
6	Calculate expanded uncertainty, U	$U = 2 \cdot u_c = 42 \%$																					

6 Pohdinta

Opinnäytetyön tarkoituksena oli kehittää menetelmää Sr-89/90 aktiivisuuden mittaamiseksi vesi- ja hiukkaspäästöistä. Työn keskeisimpiä vaiheita olivat verrannollisuuslaskurin määritysalarajan määrittäminen ja tasaisen ja luotettavan saannon määrittäminen. Mittaustulokset olivat lineaarisia ja vaadittava määritysalaraja täyttyi. Saantonäytteiden mittaustulokset olivat lineaarisia, mutta saanto-% huomioiden tulokset eivät olleet realistisia.

YVL C3:n vaatimusten mukaan vesipäästöjen määritysalaraja on 0,2 Bq/l ja hiukkaspäästöistä 0,0001 Bq/m³. Ottaen huomioon näytevirtaus kuukauden keräysajalla, hiukkassuodattimista tulee pystyä määrittämään 0,428 Bq Sr-89/90 aktiivisuus. MDA-mittausten perusteella pienin aktiivisuus mitä verrannollisuuslaskurilla voidaan määrittää, on 0,0024 Bq.

Työn suurin haaste oli näytteiden epätasaiset saannot. Validoinnissa pyritään siihen, että aktiivisuusmittausten laajennettu epävarmuus olisi alle 20 %. Laitteen mittaama aktiivisuus oli lähellä teoreettista aktiivisuutta, mutta saantoprosentti oli liian korkea aktiivisuuteen nähden. Vesinäytteen käsittelyssä ei ole vaiheita, jossa mukaan tarttuisi ylimääräistä massaa, joten korkean saannon täytyi johtua haihdutusvaiheesta. Suodatinnäytteiden saannot näyttivät ensimmäisen eluoinnin jälkeen yli 300 %, sillä oletettavasti suodattimen hajotuksesta jäi massaa Sr-patruunaan, joka irtosi strontiumin eluoinnin aikana ja aiheutti korkeamman saannon. Sr-90 aktiivisuusmittauksesta saatiin kuitenkin hyvät tulokset, mutta saantokorjatut aktiivisuudet antoivat epärealistisen tuloksen. Ohjeen antamalla määrillä suodatinnäytteet eivät hajonneet niin, että näyte eluoituisi Sr-patruunan läpi.

Kokonaisuudessaan opinnäytetyö suoritettiin onnistuneesti, vaikka matkan varrella ilmenikin odottamattomia ongelmia, joista suurin osa kuitenkin saatiin ratkaistua. Ongelmanratkaisuun meni oletettua enemmän aikaa, jonka takia kaikki alkuperäiset odotukset eivät täyttyneet. Suodatinnäytteiden hajotustapaa kehitetään vielä ennen varsinaista menetelmän validointia.

7 Lähdeluettelo

- Eichrom. (1. 5 2014). *www.eichrom.com*. Noudettu osoitteesta
https://www.eichrom.com/wp-content/uploads/2018/02/srw01-15_sr-water.pdf
- Eichrom. (02 2018). *www.eichrom.com*. Noudettu osoitteesta
https://www.eichrom.com/wp-content/uploads/2018/02/an-1434-10_rapid-determination-of-sr-in-emergency-air-filters.pdf
- Gray, T. (ei pvm). *Periodic table*. Haettu 24. 11 2021 osoitteesta
<https://periodictable.com/index.html>
- Ikäheimonen, T. K. (2002). *Säteilyn ilmaisimet*. Hämeenlinna:
Säteilyturvakeskus.
- radioactivity.eu.com. (ei pvm). *radioactivity.eu.com*. Noudettu osoitteesta
https://www.radioactivity.eu.com/site/pages/Strontium_90.htm
- Stuklex. (15. 3 2019). *Stuklex.fi*. Noudettu osoitteesta
<https://www.stuklex.fi/fi/ohje/YVLC-3>
- Säteilyturvakeskus. (06 2020). *Stuk*. Noudettu osoitteesta
<https://www.stuk.fi/aiheet/mita-sateily-on/ionisoiva-sateily>
- Teollisuuden Voima Oyj. (ei pvm). *tvo.fi*. Haettu 29. 11 2021 osoitteesta tvo.fi
- Triskem. (ei pvm). *www.triskem-international.com*. Noudettu osoitteesta
https://www.triskem-international.com/scripts/files/5f463447ad4026.94629022/PS_SR-Resin_EN_160927.pdf
- TVO. (05 2007). *Yksikot-OL1-OL2*. Haettu 23. 11 2021 osoitteesta
[https://www.tvo.fi/uploads/File/yksikot-OL1-OL2\(1\).pdf](https://www.tvo.fi/uploads/File/yksikot-OL1-OL2(1).pdf)

TVO. (12 2010). *Ydinvoimalaitosyksikkö Olkiluoto 3*. Noudettu osoitteesta
https://www.tvoy.fi/uploads/julkaisut/tiedostot/ydinvoimalaitosyksikko_ol3_fin.pdf

TVO. (ei pvm). *tvoy.fi*. Haettu 23. 11 2021 osoitteesta
<https://www.tvoy.fi/yhtio/talousjarahoitus.html>

TVO. (ei pvm). *tvoy.fi*. Noudettu osoitteesta
<https://www.tvoy.fi/yhtio/tvotyoyonantajana.html>

8 Liitteet

Liite 1. Mittaustulokset

Toteutettu aktiivisuus (Bg)	Mitattu Sr-90 aktiivisuus (Bg)	Näytteen punnitus Sr-nitraatti (g)	Saannon määrityksessä punnitus Sr-nitraatti (g)	Saanto-%	Sr-90 Saantokorjattu aktiivisuus (Bg)	Mitattu Y-90 aktiivisuus (Bg)	Y-90 saantokorjattu aktiivisuus (Bg)
0,25703594	0,26	0,01219029	0,01213	99,50%	0,26129955		
0,264164798	0,25	0,012171269	0,02121	174,26%	0,129115301		
0,270378352	0,253	0,012188572	0,01225	100,50%	0,251731324		
0,263632208	0,253	0,012196921	0,01646	134,95%	0,187479598		
0,264942328	0,253	0,01220516	0,01607	131,50%	0,19299518		
1,77317072	1,69075553	0,012332288	0,0103	83,51%	2,024366328	1,53	1,53
1,78674135	1,58918677	0,012262382	0,0095	77,47%	2,051285824	1,41	1,41
1,78455099	1,654541003	0,012267101	0,01	81,52%	2,02940216	1,56	1,56
1,787373111	1,767515798	0,01229602	0,01	81,33%	2,173940961	1,48	1,48
1,83708154	1,688221154	0,01223068	0,0107	87,48%	1,929728291	1,47	1,47
17,77058612	17,94939304	0,012164372	0,0105	86,32%	20,78828504	15,9	15,9
17,7988134	17,99878611	0,012187846	0,0099	81,23%	22,08435985	16	16
17,8925493	17,89487551	0,012301344	0,0098	79,67%	22,38703458	15,4	15,4
17,94048243	17,88197457	0,012349865	0,011	89,07%	20,07636108	16	16
18,23269698	18,46674519	0,012362449	0,0104	84,13%	21,95136496	16,1	16,1
104,2975172	95,8	0,012157385	0,0113	92,95%	103,0688007		
105,2370066	99,6	0,012221482	0,0115	94,10%	105,8486581		
106,7524035	94,8	0,012101801	0,0157	129,73%	73,07329813		
105,717403	92,4	0,012158966	0,0117	96,23%	96,02465276		
99,59616496	97,1	0,012155317	0,012	98,72%	98,35677329		

Teoreettinen aktiivisuus [Bq]	Mitattu Sr-90 aktiivisuus [Bq]	Näytteeseen punnittu Sr-nitraatti [g]	Saannon määrityksessä punnittu Sr-nitraatti [g]	Saanto-%	Sr-90 Saantokorjattu aktiivisuus [Bq]
5,793487019	5,49	0,01228443	0,0107	87,10 %	6,379606198
5,729607836	5,67	0,012289237	0,0112	91,14 %	6,297094865
5,857366202	5,45	0,012274817	0,0112	91,24 %	6,045661044
5,947861712	5,81	0,012215936	0,0111	90,86 %	6,471876224
5,995771099	6,12	0,011499755	0,0109	94,78 %	6,535274076
60,56101439	54,8	0,012176282	0,0128	105,12 %	52,76374044
60,27000922	57,5	0,012260397	0,0142	115,82 %	50,24979921
60,47761656	50,3	0,012260397	0,0105	85,64 %	59,44748917
60,31436976	50,8	0,012242372	0,0126	102,92 %	49,95846054
60,17419044	54,3	0,012235163	0,0116	94,81 %	57,96980999